

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-171938

(43) 公開日 平成8年(1996)7月2日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40	Z			
4/02	C			

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-334030

(22) 出願日 平成6年(1994)12月15日

(71) 出願人 000003263

三菱電線工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町 8 番地

(72) 発明者 丸本 光弘

兵庫県尼崎市東向島西之町 8 番地 三菱電線工業株式会社内

(72) 発明者 高田 善典

兵庫県尼崎市東向島西之町 8 番地 三菱電線工業株式会社内

(72) 発明者 木津 賢一

兵庫県尼崎市東向島西之町 8 番地 三菱電線工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 藤本 勉

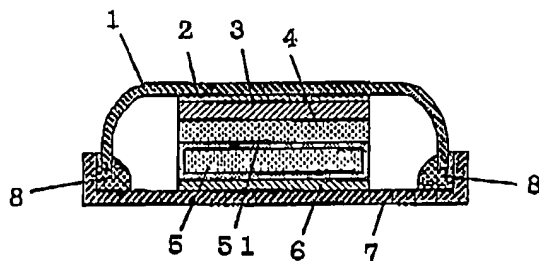
(54) 【発明の名称】 L 1 二次電池及びその正極

(57) 【要約】

【目的】 負極活性を長期に持続して充放電のサイクル寿命や充放電容量の長期維持性に優れる L 1 二次電池を得ること。

【構成】 リチウムと化合して L 1 イオン透過性の固体電解質を形成する元素を含有する化合物を添加した電解液を保持するセパレータ (4) の片側に、前記固体電解質を形成する元素を含有する化合物を添加した正極 (3) を有し、前記セパレータの他方側に前記固体電解質の膜を表面に設けた負極 (5) を有する L 1 二次電池。

【効果】 正極を介し充分量の固体電解質形成成分を電池内に保持して電解液中に長期にわたり補給し、負極表面の固体電解質膜を長期に再生できて信頼性に優れる L 1 二次電池が得られる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムと化合してLiイオン透過性の固体電解質を形成する元素を含有する化合物を添加した電解液を保持するセパレータの片側に、前記固体電解質を形成する元素を含有する化合物を添加した正極を有し、前記セパレータの他方側に前記の固体電解質の膜を表面に設けた負極を有することを特徴とするLi二次電池。

【請求項2】 リチウムと化合してLiイオン透過性の固体電解質を形成する元素を含有する化合物を添加してなる正極層を有することを特徴とするLi二次電池の形成に用いる正極。

【請求項3】 正極活物質を含有する正極層を集電体に付設した形態を有する請求項2に記載の正極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、負極活性を長期に持続して充放電のサイクル寿命や充放電容量に優れるLi二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、Li二次電池としては、LiAlF₄のジメトキシエタン溶液からなる電解液等を保持するセパレータの片側に正極を有し、他方側にリチウム又はリチウム合金からなる金属テープの表面にLiF等からなるLiイオン透過性の固体電解質膜を設けた負極を有するものが知られていた。

【0003】 負極における当該固体電解質膜は、金属テープと電解液が接触して充放電時にそれらの反応生成物が負極表面に堆積して負極活性が落ち充放電の繰返して放電容量が漸次低下することを防止して高放電容量化したLi二次電池のサイクル寿命の長期化を目的とする。しかしながら前記のLi二次電池にあっては、固体電解質膜を設けた負極における前記効果の持続性に劣り、電池のサイクル寿命に劣る問題点があった。かかる電池寿命の短期化問題は、起電力や充放電容量の向上を目的にリチウムやリチウムリッチな合金を用いるほど著しい。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者は、前記の問題点を克服するために鋭意研究を重ねた結果、放電時のLiの電析による負極表面の膨張で固体電解質膜がセパレータとの間で押圧され、それにより発生した引張応力で脆くて壊れやすい固体電解質膜にクラックが発生し、金属テープが露出して電解液と接触し反応生成物が発生して上記した負極活性の低下問題、ひいては負極活性の低下を防止する効果が持続しない前記の問題点が生じることを究明した。

【0005】 そのため、電解液にリチウムと化合してLiイオン透過性の固体電解質を形成する元素を含有する化合物を添加して固体電解質膜を負極上に再生する手段を試みたが、当該化合物の消費が予想外に早く、当該化

2

合物の電解液への溶解度も低いこともあって満足できるサイクル寿命の長期化をはかることができなかった。

【0006】 従って本発明は、負極活性を長期に持続して充放電のサイクル寿命や充放電容量の長期維持性に優れるLi二次電池を得ることを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、リチウムと化合してLiイオン透過性の固体電解質を形成する元素を含有する化合物を添加した電解液を保持するセパレータの片側に、前記固体電解質を形成する元素を含有する化合物を添加した正極を有し、前記セパレータの他方側に前記の固体電解質の膜を表面に設けた負極を有することを特徴とするLi二次電池を提供するものである。

【0008】

【作用】 リチウムと化合してLiイオン透過性の固体電解質を形成する元素を含有する化合物を正極に添加する方式により、充分な量の当該化合物を電池内に保持させることができ、かつ溶解度平衡に基づいて当該化合物を電解液中に順次補給することができて負極表面における当該固体電解質の膜を長期に再生することができ、負極活性を長期に持続して充放電のサイクル寿命や充放電容量の長期維持性に優れるLi二次電池を形成することができる。

【0009】

【実施例】 本発明のLi二次電池は、リチウムと化合してLiイオン透過性の固体電解質を形成する元素を含有する化合物を添加した電解液を保持するセパレータの片側に、前記固体電解質を形成する元素を含有する化合物を添加した正極を有し、前記セパレータの他方側に前記の固体電解質の膜を表面に設けた負極を有するものである。その例を図1に示した。

【0010】 図1に例示した電池は、コイン型のものを示したものである。図中、1、7は電池缶、2、6はNi板からなる集電体、3は正極層、4は電解液を保持するセパレータ、5は負極層、51はその固体電解質膜、8は絶縁封止材である。シート状の正極と負極をセパレータを介して積層したものを捲回したものなどからなる捲回型のLi二次電池などについても前記コイン型電池に準じて形成することができる。

【0011】 電解液や正極に添加する、リチウムと化合してLiイオン透過性の固体電解質を形成する元素を含有する化合物は、負極表面の固体電解質膜に応じて適宜に決定される。その例としては、固体電解質膜がLi₂PO₄である場合のNaH₂PO₄、LiFである場合のKF、LiTi₂(PO₄)₃である場合のTi₂(C₂H₅)₂とNaH₂PO₄、Li₂MnCl₄である場合のMnCl₂、Li₂Sである場合のSやNa₂S、LiClである場合のNaCl、Li₂CO₃である場合のCaCO₃などがあげられる。なお電解液に添加する当該化合物は、例えばH₃PO₄やHF、HClやH₂CO₃など

の液体であってもよい。

【0012】従って当該化合物としては、負極表面の固体電解質膜を形成する元素の1種又は2種以上を含有する塩などを、当該元素がリチウムと化合することで当該固体電解質が形成される組合せで1種又は2種以上が用いられる。なお正極に添加した当該化合物は、電解液中の当該化合物の消費により溶解度平衡に基づいて電解液中に順次溶出され、その補給に基づいて当該元素が負極表面で Li^+ イオンと化合し、当該固体電解質膜が負極表面上に再生される。

【0013】当該化合物の正極への添加量は、電池を形成する他部材の寿命などにより適宜に決定される。一般には、当該化合物の電解液中への好ましい溶解度が通例 $1/10^1 \sim 1/10^2$ モル/リットル、就中 $1/10^1 \sim 1/10^2$ モル/リットルであることから、0.05～5重量%、就中0.1～2重量%の添加量とされる。

【0014】本発明において Li 二次電池は、電解液を保持するセパレータの片側に正極を有し、他方側に固体電解質膜を表面に設けた負極を有して、その電解液と正極とが上記した如く、リチウムと化合して Li^+ イオン透過性の前記固体電解質を形成する元素を含有する化合物を含有するものであればよく、その他の点については特に限定はなく適宜に決定することができる。

【0015】従って前記の点を除き、従来に準じた仕様の Li 二次電池を形成でき、電池形態なども使用目的等に応じて適宜に決定してよく、例えばコイン型やボタン型、あるいは摺回体型などのような任意な形態とすることができる。また正極や負極の形態についても、電池形態などに応じて適宜に決定でき、図1に例示の如く正極層3や負極層5が集電体2、6に付設された正極や負極の形態、あるいはその集電体を有しない正極等の形態などとすることができる。

【0016】ちなみに正極については、カーボンや金属系のもの、共役系ポリマー等の有機導電性物質系のものなどの適宜なものを用いて任意な形態に形成することができ、公知物のいずれも用いうる。その場合、リチウムと化合して Li^+ イオン透過性の固体電解質を形成する元素を含有する化合物の添加は、例えば正極層や集電体層の如き正極を形成する層への配合方式や、付設方式などの適宜な方式により達成することができる。前記の配合方式は、正極活物質を成形して正極とする場合、特に正極活物質をバインダ等を介し正極層として集電体に付設して正極とする場合などに好ましく適用することができる。

【0017】金属系の正極活物質の例としては、 Li を含有する、 Ti 、 Mo 、 Cu 、 Nb 、 V 、 Mn 、 Cr 、 Ni 、 Fe 、 Co 、 P 等の金属の複合酸化物、硫化物、セレン化物、 V_2O_5 などがあげられる。具体的には例えば、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 、 LiNiO_2 、 LiNiMO_2 、 LiCoO_2 、 LiCr

O_2 、 LiFeO_2 、 LiVO_2 、 $\text{Li}_1\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{P}_y\text{O}_{z+1}$ 。(ただし、 M は1種又は2種以上の遷移金属、 w は $0 < w \leq 2$ 、 x は $0 \leq x < 1$ 、 y は $0 < y < 1$ 、 z は $-1 \leq z \leq 4$ である。)、あるいは Li ないし $\text{Li} \cdot \text{Co}$ のリン酸塩及び/又は Co ないし $\text{Li} \cdot \text{Co}$ の酸化物を成分として1モルの Li あたり0.1モル以上の Co と0.2モル以上の P を含有するものなどがあげられる。

【0018】負極についても、リチウム又はリチウム合金を用いてテープや負極層の集電体付設物などの任意な形態に形成することができ、公知物のいずれも用いうる。そのリチウム合金としては、 Li と、例えば Al 、 Pb 、 Sn 、 In 、 Bi 、 Ag 、 Ba 、 Ca 、 Hg 、 Pd 、 Pt 、 Sr 、 Te 等の金属との2元又は3元以上の合金に、必要に応じて Si 、 Cd 、 Zn 、 La 等を添加したもののなどがあげられる。

【0019】前記リチウム合金の具体例としては、例えば Al 、 Bi 、 Sn 又は In 等と Li との金属間化合物などからなる Li 合金、 Li と Pb の合金に La 等を添加して機械的特性を改善したもの、あるいは Ag 、 Al 、 Mg 、 Zn 又は Ca の少なくとも1種からなる X 成分を含む $\text{Li}-\text{X}-\text{Te}$ 系合金などがあげられる。リチウム合金におけるリチウム以外の成分の含有量は、原子比に基づいて40%以下、就中5～30%、特に10～20%が好ましい。

【0020】充放電のサイクル寿命、高起電力性、高放電容量性、高エネルギー密度性などの点より特に好ましく用いうるリチウム合金は、 $\text{Li}-\text{Ag}-\text{Te}$ 系合金からなる $\text{Li}:\text{Ag}:\text{Te}$ の原子比が80～150:1～20:0.001～30のものなどであり、 Li を80原子%以上含有するものである。

【0021】正極、負極の形成は、例えば前記活物質等の極形成材を必要に応じてアセチレンブラックやケッチェンブラック等の導電材料、及びポリテトラフルオロエチレンやポリエチレン、ポリフッ化ビニリデンやエチレン・プロピレン・ジエン共重合体等のバインダと共に、キャスト方式や圧縮成形方式、ロール成形方式やドクターブレード方式、圧延方式や熱間押出方式などの適宜な方式で成形する方法や、各種の蒸着方式や溶融メッキ方式などにより膜形成する方法などで行うことができる。

【0022】なお Li 二次電池の高起電力化、高充放電容量化の点より、正極活物質の量を多くし、正極や負極の極表面積を大きくすることが有利である。従って同容積の電池を基準とした場合には、負極を薄肉化して極表面積の維持をはかりつつ体積を縮小化すること、ないし負極活物質の減量が有利であり、この点よりリチウム合金の場合にはリチウムがリッチなほど有利である。

【0023】上記したように正極や負極は、正極層や負極層を集電体に付設したものなどとして形成できるが、その正極層や負極層の形成は、例えばテープ形態等の集

5

電極を付設ベースに用いて極形成材を塗布する方式などの適宜な方式で得ることができる。集電体としては、例えば銅、アルミニウム、銀等の導電性に優れる金属などからなる導電性支持基材が用いられる。集電体の厚さは、電極の使用目的等に応じて適宜に決定され、一般には $100\mu\text{m}$ 以下、就中、薄型化の点より $5\sim 50\mu\text{m}$ 、特に $10\sim 30\mu\text{m}$ とされる。また正極層や負極層の厚さは、 $500\mu\text{m}$ 以下、就中 $300\mu\text{m}$ 以下、特に $5\sim 200\mu\text{m}$ が一般的であるが 1mm を超える厚さとするときもあり、その厚さは適宜に決定することができる。

【0024】前記した電極の表面積化や負極の薄肉化等を目的に溶融メッキ方式を適用する場合などには、特に集電体上に負極層を形成する場合には導電性支持基材の上に必要に応じて拡散バリア層や濡れ促進材層等を設けたものなども用いられる。拡散バリア層は、溶融メッキ時にそのメッキ成分が導電性支持基材を侵食することの防止を目的とし、その形成には例えばニッケルやコバルト、鉄などのメッキ成分と反応しにくい適宜な導体を用いることができる。

【0025】拡散バリア層の上に必要に応じて設けられる濡れ促進材層は、溶融メッキ時におけるメッキ液の濡れを促進して凹凸化などの電極表面性状の悪化を防止し、溶融メッキによる平坦かつ均一なコーティング層を形成して良質の活物質層が形成されやすくすることを目的とする。濡れ促進材層の形成には、メッキ成分と親和性の適宜な導体、好ましくはメッキ成分と反応しやすくその化学親和性に優れるものを用いる。その例としては銀、銅、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、バリウム、ビスマス、インジウム、鉛、白金、パラジウム、スズなどがあげられる。

【0026】拡散バリア層や濡れ促進材層の形成は、例えば電気メッキ方式、無電解メッキ方式、物理的ないし化学的蒸着方式などの適宜な方式で行うことができる。拡散バリア層、濡れ促進材層の厚さは $0.01\sim 5\mu\text{m}$ が一般的である。また溶融メッキ層の形成は、例えば集電体テープをアルゴンガスやヘリウムガス等の不活性ガスの雰囲気下にある溶融メッキ浴に導入してそのコーティング層を形成する方式や、コーティング層形成後そのコーティング層を熱処理する方式などにより行うことができる。負極の場合における溶融メッキ層の特に好ましい厚さは、 $5\sim 50\mu\text{m}$ 、就中 $10\sim 25\mu\text{m}$ である。

【0027】負極の表面に、電解液との接触防止を目的に設けられる Li イオン透過性の固体電解質膜については上記に例示したが、その形成は例えばリチウムと化合して Li イオン透過性の固体電解質を形成する元素を含有する化合物を溶解させた、上記の電解液に準じた溶液に負極を浸漬する溶液浸漬方式、炭酸ガスや希薄 HF ガス、希薄 HCl ガスや希薄 H_2S ガス等に暴露して負極の表面を固体電解質膜に変質させる気相反応方式、各種スパッタリング法、パルスプラズマ法、クラスタイオン

6

蒸着の如きイオンブレーティング法などの低温で蒸着処理を施して蒸着膜からなる固体電解質膜を形成する低温蒸着方式などにより行うことができる。

【0028】図2に、表面の一部に固体電解質膜51を設けた負極5を例示した。固体電解質膜は少なくとも負極の電解液と接触する部分に設けられ、従って固体電解質膜は負極の全面又は一部に設けることができる。負極表面に設ける固体電解質膜の厚さについては特に限定はない。一般には、 $1\mu\text{m}$ 以下、就中 $0.5\mu\text{m}$ 以下、特に $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ の厚さとされる。

【0029】正極と負極の間に介在させるセパレータは、電解液を保持してその電解質を正・負極間での電流反応を可能とするものである。従ってセパレータとしては、電解液を保持する能力を有する適宜なものを用いることができる。一般には例えば、ポリプロピレンやポリエチレン等からなる多孔性ポリマーフィルムやガラスフィルター、不織布の如き多孔性素材からなる多孔性絶縁膜が用いられる。その場合、電解液の保持は、多孔性絶縁膜に電解液を含浸させたり、充填する方式、あるいは電池缶内に電解液を充填する方式などの適宜な方式で達成することができる。

【0030】また本発明においては、前記のセパレータと負極の固体電解質膜との間に陽イオン交換膜を介在させることもできる。その陽イオン交換膜は、セパレータが保持する電解液が負極と接触することの防止を目的とし、セパレータと密着一体化していてもよい。陽イオン交換膜としては、リチウムイオンを透過する適宜なものを用いる。好ましく用いる陽イオン交換膜は、リチウムイオンを他の陽イオンよりも優位に透過させるものであり、就中リチウムイオンを選択的に透過させるものである。その例としては、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体系のもの、スチレン・ブタジエン共重合体系のもの、スチレン・ジビニルベンゼン・ポリ塩化ビニル共重合体系のものなどがあげられる。

【0031】セパレータや必要に応じて用いられる陽イオン交換膜の厚さは、形成目的の電池等に応じて適宜に決定することができ、一般にはそれぞれ $500\mu\text{m}$ 以下、就中 $1\sim 300\mu\text{m}$ 、特に $5\sim 100\mu\text{m}$ とされる。

【0032】セパレータに保持させる電解液としては、 Li イオンを含有する適宜なものを用いる。その例としては、エステルやエーテル等の有機溶媒にリチウム塩を溶解させてなる非水電解液系のものなどがあげられる。

【0033】前記有機溶媒の代表例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、1,3-ジオキソラン、蟻酸メチル、酢酸メチル、

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Official Gazette of Unexamined Patent Applications (A)

(11) Patent Application Publication No: 8-171938

(43) Patent Application Publication Date: July 2, 1996

(51) Int. Cl. ⁶	Identification Code	Internal File Nos.	FI	Tech. Indic.
----------------------------	---------------------	--------------------	----	--------------

H 01 M 10/40 Z
4/02 C

Request for Examination: Not yet received

Number of Claims: 3 FD (Total of 6 Pages)

(21) Patent Application No: 6-334030

(22) Patent Application Date: December 15, 1994

(71) Applicant: 000003263
Mitsubishi Cable Industries, Ltd.
8, Nishinomachi, Higashimukojima, Amagasaki-shi

(72) Inventor: Mitsuhiro MARUMOTO
Mitsubishi Cable Industries, Ltd.
8, Nishinomachi, Higashimukojima, Amagasaki-shi

(72) Inventor: Yoshinori TAKADA
Mitsubishi Cable Industries, Ltd.
8, Nishinomachi, Higashimukojima, Amagasaki-shi

(72) Inventor: Kenichi KIZU
Mitsubishi Cable Industries, Ltd.
8, Nishinomachi, Higashimukojima, Amagasaki-shi

(74) Agent: Tsutomu FUJIMOTO, Patent Attorney

(54) Title of Invention]

Li Secondary Battery and Positive Electrode Therefor

(57) Abstract]

[Purpose] To provide a Li secondary battery in which negative electrode activity is maintained for a long time and in which charge-discharge cycle and charge-discharge capacity are also maintained for a long time.

[Constitution] A Li secondary battery, wherein a positive electrode (3) to which a compound containing the element forming a solid electrolyte has been added is situated on one side of a separator (4) for retaining an electrolyte to which a compound containing the element forming a Li ion permeable solid electrolyte compounded with lithium is added, and wherein a negative electrode (5) with a solid electrolyte film on the surface is situated on the other side of the separator.

[Effect] A reliable Li secondary battery is obtained in which the components forming the solid electrolyte are maintained in sufficient amounts by the positive electrode, the electrolyte is replenished with the components over the course of a long time, and the solid electrolyte film on the surface of the negative electrode is regenerated over the course of a long time.

[Claims]

[Claim 1] A Li secondary battery, wherein a positive electrode to which a compound containing the element forming a solid electrolyte has been added is situated on one side of a separator for retaining an electrolyte to which a

compound containing the element forming a Li ion permeable solid electrolyte compounded with lithium is added, and wherein a negative electrode with a solid electrolyte film on the surface is situated on the other side of the separator.

[Claim 2] A positive electrode used to form a Li secondary battery having a positive electrode layer to which a compound containing the element forming the Li ion permeable solid electrolyte compounded with lithium is added.

[Claim 3] The positive electrode in claim 2, wherein the positive electrode layer containing the positive electrode active material is attached to a collector.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Field of Application] The present invention relates to a Li secondary battery in which the negative electrode activity is maintained for a long time and which has a superior charge-discharge life cycle and charge-discharge capacity.

[0002]

[Prior Art] Conventional Li secondary batteries have a positive electrode situated on one side of the separator retaining the electrolyte consisting of LiAsF_6 dimethoxyethane and a negative electrode with an Li ion permeable solid electrolyte film such as LiF disposed on the surface of a lithium or lithium metal tape situated on the other side of the separator.

[0003] The purpose of the solid electrolyte film on the negative electrode is to extend the life cycle of a high discharge capacity Li secondary battery by bringing the electrolyte in contact with the metal tape and accumulating reaction products on the surface of the negative electrode during the charging and discharging process so as to prevent a gradual decrease in the charging and discharging capacity due to a decrease in negative electrode activity from repeated charging and discharging. Unfortunately, the effect on the negative electrode with a solid electrolyte film does not last and the life cycle of the Li secondary battery declines. The short life cycle of the battery is most conspicuous in the case of lithium and lithium-rich alloys used to boost the power and charge-discharge capacity.

[0004]

[Problem Solved by the Invention] The present inventors conducted extensive research in order to overcome this problem. In the process, they discovered the cause of the problem. The electrocrystallization of the Li during the discharging process swells the surface of the negative electrode and increases the pressure between the solid electrolyte film and the separator. The stress causes the solid electrolyte film to become brittle and crack. This exposes the metal tape. When the metal tape comes into contact with the electrolyte, reaction products are formed that reduce the negative electrode activity. As a result, the film does not continue to prevent a decrease in negative electrode activity.

[0005] The present inventors tried to regenerate the solid electrolyte film on the negative electrode by adding a compound containing an element that formed the Li ion permeable solid electrolyte film when compounded with Li in the electrolyte. However, the compound was consumed more quickly than expected. The solvency of the compound in the electrolyte was also low. As a result, the life cycle of the battery could not be adequately extended.

[0006] Therefore, the purpose of the present invention is to provide a Li secondary battery in which the negative electrode activity is maintained for a long time, and in which the charge-discharge cycle and charge-discharge capacity are also maintained for a long time.

[0007]

[Means of Solving the Problem] The present invention is a Li secondary battery, wherein a positive electrode to which a compound containing the element forming a solid electrolyte has been added is situated on one side of a separator for retaining an electrolyte to which a compound containing the element forming a Li ion permeable solid electrolyte compounded with lithium is added, and wherein a negative electrode with a solid electrolyte film on the surface is situated on the other side of the separator.

[0008]

[Operation] By adding a compound containing an element that forms an Li ion permeable solid electrolyte film when compounded with Li to the positive electrode, a sufficient amount of the compound can be maintained inside the battery. Because of the equilibrium of the solvency, the compound in the electrolyte is gradually replenished, the solid electrolyte film on the surface of the negative electrode is regenerated over an extended period of time, the negative electrode activity is maintained for a longer period of time, and a Li secondary battery can be obtained with a longer lasting charge-discharge life cycle and charge-discharge capacity.

[0009]

[Working Examples] The present invention is a Li secondary battery, wherein a positive electrode to which a compound containing the element forming the solid electrolyte has been added is situated on one side of a separator for retaining the electrolyte to which a compound containing the element forming the Li ion permeable solid electrolyte compounded with lithium is added, and wherein a negative electrode with a solid electrolyte film on the surface is situated on the other side of the separator. An example is shown in FIG 1.

[0010] The battery in FIG 1 is a coin-shaped battery. In the figure, 1 and 7 denote the battery cases, 2 and 6 denote collectors consisting of a Ni plate, 3 denotes the positive electrode layer, 4 denotes the separator used to retain the electrolyte, 5 denotes the negative electrode layer, 51 denotes the solid electrolyte film, and 8 denotes the insulating and sealing material. A laminate consisting of a sheet-like separator interposed between a sheet-like positive electrode and negative electrode is wound to form a coin-shaped Li secondary battery.

[0011] The compound containing the element forming the Li ion permeable solid electrolyte compounded with lithium is added to the electrolyte and the positive electrode in order to form a solid electrolyte film on the negative electrode. NaH_2PO_4 is an appropriate compound when the solid electrolyte film is Li_3PO_4 , KF is an appropriate compound when the solid electrolyte film is LiF , $\text{Ti}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ and NaH_2PO_4 are appropriate compounds when the solid electrolyte film is $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, MnCl_2 is an appropriate compound when the solid electrolyte film is Li_2MnCl_4 , S and Na_2S are appropriate compounds when the solid electrolyte film is Li_2S , NaCl is an appropriate compound when the solid electrolyte film is LiCl , and CaCO_3 is an appropriate compound when the solid electrolyte film is Li_2CO_3 . The compounds added to the electrolyte can be liquids such as H_3PO_4 , HF , HCl and H_2CO_3 .

[0012] Therefore, these compounds are salts containing one or more elements used to form the solid electrolyte film on the surface of the negative electrode. One or more of these salts can be combined with the elements compounding with lithium to form the solid electrolyte film. The compound or compounds added to the positive electrode are gradually eluted into the electrolyte based on the solvency equilibrium caused by the consumption of the compound in the electrolyte. This replenishment causes the element to compound with Li ions on the surface of the negative electrode and regenerate the solid electrolyte film on the surface of the negative electrode.

[0013] The amount of compound added to the positive electrode depends on the life span of the materials constituting the battery. Preferably 0.05 ~ 5 wt% and ideally 0.1 ~ 2 wt% should be added so that the solubility of the compound in the electrolyte is preferably $1/10^5 \sim 1/10^2$ moles per liter and ideally $1/10^5$ to $1/10^3$ moles per liter.

[0014] The Li secondary battery in the present invention has a positive electrode situated on one side of the separator retaining the electrolyte and a negative electrode with a solid electrolyte film on the surface situated on the other side of the separator. As mentioned above, the positive electrode material and the electrolyte contain a compound containing the element forming the Li ion permeable solid electrolyte compounded with lithium. There are no other restrictions on the composition of the battery.

[0015] With the exception of these items, the Li secondary battery can be formed based on the specifications of the prior art. This depends on the type of battery and the purpose of the battery. For example, the battery can be a coin-shaped battery, a button-shaped battery or a wound battery. The shape of the positive electrode and the negative electrode depends on the type of battery. In FIG 1, a positive electrode layer 3 and a negative electrode layer 5 are formed on top of collectors 2, 6. However, the positive electrode does not require a collector.

[0016] The positive electrode can be carbon-based or metal-based and contain an organic conducting material such as a conjugated polymer if desired. Here, the compound containing the element forming the Li ion permeable solid electrolyte compounded with lithium can be added by forming a layer on the positive electrode or the collector. In this case, the positive electrode active material is applied to the collector using a binder to form a positive electrode layer.

[0017] Metal-based positive electrode active materials include complex metal oxides, sulfates, and selenides containing Li and Ti, Mo, Cu, Nb, V, Mn, Cr, Ni, Fe, Co or P. V_2O_5 can also be used. Specific examples include $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiMn_{2-x}M_xO_4$, $LiNiO_2$, $LiNiMO_2$, $LiCoO_2$, $LiCrO_2$, $LiFeO_2$, $LiVO_2$, $Li_wCo_{1-x-y}M_xP_yO_{2+z}$ (where M is one or more transition metals, $0 < w \leq 2$, $0 \leq x < 1$, $0 < y <$

1, and $1 \leq z \leq 4$), phosphoric acid salts of Li or Li · Co and/or Co or Li · Co oxides containing 0.1 mol or more Co and 0.2 mol or more P per mole of Li.

[0018] The negative electrode can be a tape or collector with a negative electrode layer containing lithium or a lithium alloy. Examples of lithium alloys include alloys with Li and two or three of the following metals: Al, Pb, Sn, In, Bi, Ag, Ba, Ca, Hg, Pd, Pt, Sr and Te. If necessary, Si, Cd, Zn or La can be added.

[0019] Specific examples of lithium alloys include intermetallic alloys with Li and Al, Bi, Sn or In. La can be added to Li and Pb alloys to give them more mechanical strength. Another example is an Li-X-Te alloy in which X is at least one of the following: Ag, Al, Mg, Zn or Ca. The amount of components other than lithium contained in the alloy should be 40% or less, preferably 5 ~ 30% and ideally 10 ~ 20% in terms of atomic ratio.

[0020] An ideal lithium alloy in terms of the charge-discharge life cycle, power performance, high discharge capacity and high energy density is Li-Ag-Te, where the Li:Ag:Te atomic ratio is 80 ~ 150:1 ~ 20:0.001 ~ 30. Here, Li should be 80% or more of the total in terms of atomic ratio.

[0021] The positive electrode and the negative electrode are formed by combining the active material if necessary with a conducting agent such as acetylene black or ketjen black and a binding agent such as

polytetrafluoroethylene, polyethylene, vinylidene fluoride or an ethylene propylene diene copolymer. The electrodes can be formed with this mixture using the casting method, the compression method, the rolling method, the doctoring blade method, the flattening method, the heat extrusion method, the vapor deposition method or the melt plating method.

[0022] In order to provide a high-performance, high-capacity Li secondary battery, a large amount of positive electrode material should be used and the surface area of the positive electrode and negative electrode should be large. The capacity of the battery can be maintained while thinning out the negative electrode to reduce the area. The amount of negative electrode material used can also be reduced. A lithium rich alloy should be used in this case.

[0023] The positive electrode and negative electrode can be formed by applying a positive electrode layer and negative electrode layer to collectors. The positive electrode layer and negative electrode layer can be formed by applying the active material to a base such as a collector tape. The collector can be a conductive metal support material made of copper, aluminum or silver. The thickness of the collectors depends on the purpose of the battery. It should be less than 100 μm , preferably 5 ~ 50 μm and ideally 10 ~ 30 μm . The thickness of the positive electrode layer and the negative electrode layer should be less than 500 μm , preferably less than 300 μm and ideally 5 ~ 200 μm . However, it can be as thick as 1 mm.

[0024] If the melt plating method is used to expand the surface area of the electrodes and reduce the thickness of the negative electrode, a dispersing barrier layer and flow promoting layer can be formed if necessary on the conductive support material when the negative electrode layer is formed on the collector. The dispersing barrier layer keeps the conductive support material from being impregnated with the melt plating components. This can be made of a material that does not react with the nickel, cobalt and iron plating components.

[0025] If necessary, a flow promoting layer can be formed on top of the dispersing barrier layer. This layer promotes the flow of the melt plating material so there is no unevenness on the surface of the electrode. It forms a flat and even coating layer and forms a good active material layer. The flow promoting layer should be made of a material that is conductive and has a chemical affinity for the components in the melt plating material. Examples include silver, copper, zinc, magnesium, aluminum, calcium, barium, bismuth, indium, lead, platinum, palladium and tin.

[0026] The dispersing barrier layer and flow promoting layer can be formed using electroplating, non-electrolytic plating, and physical or chemical vapor deposition. The thickness of the dispersing layer and flow promoting layer generally ranges between 0.01 and 5 μm . The formation of the melt plating layer is conducted by immersing the collector tape in a melt plating bath in an

atmosphere consisting of a non-reacting gas such as argon gas or helium gas. After forming the coating layer, the coating layer can be rapidly cooled. In the case of the negative electrode, the thickness of the melt plating layer should range between 5 ~ 50 μm and ideally between 10 ~ 25 μm .

[0027] The solid electrolyte film with lithium ion permeability is formed on the surface of the negative electrode to prevent contact between the negative electrode and the electrolyte. The compound containing the element forming the Li ion permeable solid electrolyte compounded with lithium is dissolved and the negative electrode is immersed in a bath containing the dissolved compound. A vapor phase reaction can also be used to form the solid electrolyte film on the surface of the negative electrode while exposed to a carboxylic acid gas, diluted HF gas, diluted HCl gas or diluted H₂S gas. Vapor deposition can be performed at low temperature to form the solid electrolyte film using the sputtering method, pulse plasma method or ionized cluster beam deposition.

[0028] FIG 2 shows a negative electrode 5 with a solid electrolyte film 51 formed on a portion of the surface. The solid electrolyte film is formed at least on the portion of the negative electrode that comes into contact with the electrolyte. Therefore, the solid electrolyte film can be formed on some or all of the surface. There are no restrictions on the thickness of the solid electrolyte film formed on the surface of the negative electrode. It should be less than 1 μm thick, preferably less than 0.5 μm thick, and ideally between 0.01 and 0.1 μm thick.

[0029] A separator is interposed between the positive electrode and the negative electrode to retain the electrolyte and facilitate the battery reaction between the positive electrode and the negative electrode. The separator essentially has to be able to retain the electrolyte. Generally, a porous insulating film is used made of a porous polymer film such as polypropylene and polyethylene or a porous non-woven fabric. The electrolyte is retained by impregnating the porous insulating film with the electrolyte and then filling the battery case with the electrolyte.

[0030] In the present invention, a cation exchange film can be interposed between the separator and the solid electrolyte film. The cation exchange film keeps the electrolyte retained by the separator from coming into contact with the negative electrode. The film can be integrated with the separator. The cation exchange film has to be Li ion permeable. Ideally, the cation exchange film should give priority to Li ions over other cations. In other words, it should be selectively permeable to Li ions. Examples include styrene-divinyl benzene copolymers, styrene-butadiene copolymers and styrene-divinyl benzene-polyvinyl chloride copolymers.

[0031] The thickness of the separator and, if needed, the cation exchange film depends on the type of battery. However, it should be less than 500 μm , preferably between 1 and 300 μm , and ideally between 5 and 100 μm .

[0032] The electrolyte retained by the separator should be able to contain Li ions. A good example is a non-aqueous electrolyte obtained by dissolving a lithium salt in an organic solvent such as an ester or ether.

[0033] Examples of organic solvents include propylene carbonate, ethylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, dimethoxyethane, dimethyl sulfoxide, sulfolane, γ -butyrolactone, 1,2-dimethoxyethane, diethylether, 1,3-dioxolane, methyl oxalate, methyl acetate, N,N-dimethyl formamide, acetonitrile and mixtures of these solvents.

[0034] The actual organic solvent used depends on the solvency of the compound containing the element forming the Li ion permeable solid electrolyte compounded with lithium and the solid electrolyte film on the surface of the negative electrode. For example, diethyl carbonate is used when the solid electrolyte is LiF or Li_2CO_3 and propylene carbonate is used when the solid electrolyte is Li_3PO_4 , Li_2S and LiCl.

[0035] Examples of lithium salts include LiI, LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$, LiBF_4 , LiClO_4 , LiAlCl_4 , Li_2GeF_5 , LiPF_5 , LiSCN and LiAsF_6 . The concentration of lithium salts in the electrolyte is usually 0.1 to 3 moles per liter, but there are no restrictions on the concentration.

[0036] When the electrolyte is formed, organic additives should be included to improve battery characteristics such as life cycle, discharge capacity and overall power. These include 2-methyl furan, thiofuran, pyrrole, crown ether, and Li complex ion forming agents (such as large cyclic compounds).

[0037] Working Example 1

A 2 μm -thick Ni electroplated layer was formed on Cu tape with a width of 41 mm and a thickness of 10 μm . A 0.1 μm -thick Ag electroplated layer was then added to complete the collector tape. The collector tape was then passed through a lithium melt plating bath at a rate of 2 meters per minute in a pure argon atmosphere. The thickness of the coating on both sides was then adjusted to 25 μm by a wringing tool, and the tape was sectioned into 420 mm-long pieces to form negative electrode tape.

[0038] Positive electrode paste was applied to both sides of an Al tape with a width of 39 mm and a thickness of 25 μm using a doctoring blade to create 150 μm -thick layers. The positive electrode layers were then compressed to 100 μm using a compressor. The tape was sectioned into 400 mm-long pieces, and 20 mm of the positive electrode layer on one side of each piece was peeled off to apply the lead wires and complete the positive electrode tape.

[0039] The positive electrode paste was prepared by mixing lithium carbonate, basic cobalt carbonate and 85% phosphoric acid at an atomic ratio of Li:Co:P = 2:1.5:0.5 and heating the mixture in an alumina crucible for 24 hours at 900°C. A lithium phosphate, lithium cobalt phosphate and cobalt oxide mixture (active material) was formed and pulverized to a grain diameter under 20 μm . Then, 46 ppw of the powder was mixed with 4 ppw acetylene black, 2 ppw vinylidene polyfluoride, 0.5 ppw hydrogen sodium phosphate, and 50 ppw N-methyl pyrrolidone.

[0040] Next, a 25 μm -thick separator consisting of a porous polypropylene film was interposed between the positive electrode tape and the negative electrode tape, and the laminate was wound, housed in a battery case, and filled with 3 ml of electrolyte to create a AA secondary battery. The wound portion comprised 90% of the battery in cross-section. The electrolyte was one mole of LiClO_4 dissolved in a one liter of a solvent mixture consisting of propylene carbonate and dimethoxyethane. After the battery was completed, the elution of hydrogen sodium phosphate from the positive electrode to the electrolyte was confirmed, and the formation of a Li_3PO_4 film on the negative electrode was also confirmed.

[0041] Working Example 2

A Li secondary battery was obtained in the same manner as the first working example except that calcium fluoride was used instead of hydrogen sodium phosphate. The film formed in the surface of the negative electrode was a LiF film.

[0042] Working Example 3

A Li secondary battery was obtained in the same manner as the first working example except that the melt plating layer for the negative electrode tape was a Li-Ag-Te alloy layer with an atomic ratio of Li:Ag:Te = 90:10:0.1 instead of a lithium layer.

[0043] Comparative Example 1

A Li secondary battery was obtained in the same manner as the first working example except that the positive electrode tape did not contain hydrogen sodium phosphate and so the electrolyte also did not contain hydrogen sodium phosphate.

[0044] Comparative Example 2

A Li secondary battery was obtained in the same manner as the third working example except that the positive electrode tape did not contain hydrogen sodium phosphate and so the electrolyte also did not contain hydrogen sodium phosphate.

[0045] Evaluation Testing

The discharge capacity retention rate for the Li second batteries in the working examples and the comparative examples was determined after 50 charge and discharge cycles with a charge current and discharge current of 100 mA at 4.3 volts (charging) and 2.75 V (discharging one hour after charging).

[0046] The results are shown in the following table.

	Working Examples			Comparative Examples	
	1	2	3	1	2
Discharge Capacity Retention Rate (%)	92	91	95	3	82

[Effect of the Invention] A reliable Li secondary battery is obtained in which a sufficient amount of solid electrolyte forming components is maintained by the positive electrode and replenishes the electrolyte for a long time, and in which the solid electrolyte film on the surface of the negative electrode is regenerated for a long time. As a result, the negative electrode provides superior power and energy density. A reliable Li battery with a superior charge-discharge life cycle and charge-discharge capacity is obtained whether lithium or a lithium alloy is used.

[Brief Explanation of the Drawings]

[FIG 1] A cross-sectional view of the battery in a working example of the present invention.

[FIG 2] A cross-sectional view of the negative electrode.

[Keys to Drawings]

1, 7 ... battery case

2, 6 ... collector

3 ... positive electrode layer

4 ... separator

5 ... negative electrode layer (51 ... solid electrolyte film)

[FIG 1]

[FIG 2]